

# (12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 043 113 A

(21) Application No 7933160

(22) Date of filing  
26 Sep 1979

(30) Priority date

(31) VA 1535

(32) 4 Oct 1978

(33) Hungary (HU)

(43) Application published  
1 Oct 1980

(51) INT CL<sup>3</sup> C21C 7/06  
7/10

(52) Domestic classification  
C7D 3G1K 3G3 3G7A  
3G7G 3G7H4 3G7K

(56) Documents cited

GB 1494688

GB 1435169

GB 1413595

GB 1281309

GB 1288338

GB 1226738

GB 1100475

GB 1064885

GB 935065

(58) Field of search  
C7D

(71) Applicant

Vesipari Kutató Intézet

130 Fehérvári út

Budapest XI

Hungary

(72) Inventors

István Tamás

Lejos Tamás

Gyula Kiss

József Kiss

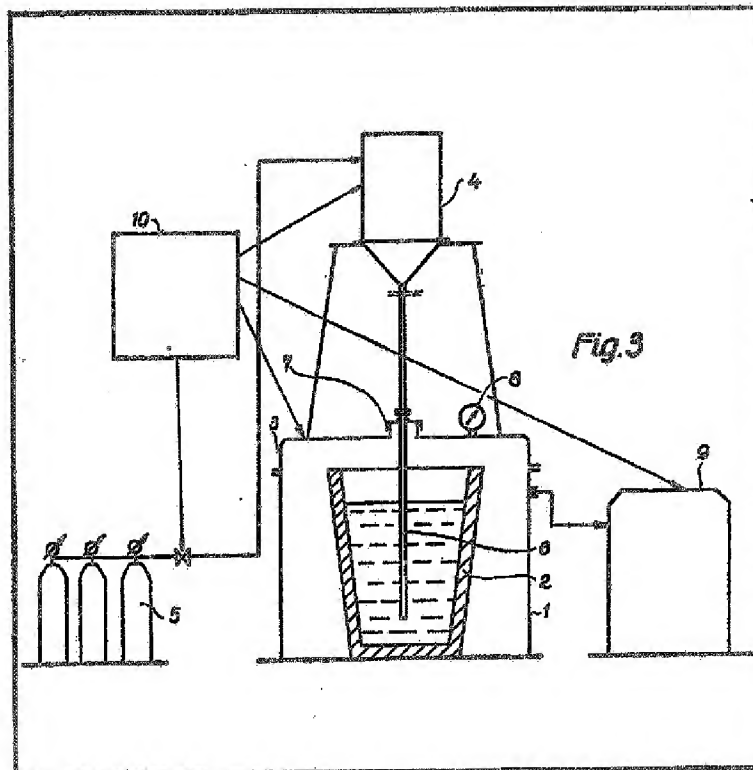
Antal Káldor

(74) Agents

T Z Gold & Company

(54) Process and apparatus for reducing the inclusion-content of steels and for refining their structure

(57) A process for removing secondary inclusions from steel is described in which there is added to the steel an alloy containing magnesium and/or calcium, at normal or super-atmospheric pressure and subsequently the magnesium and/or calcium is/are removed by the application of reduced pressure. The alloy is injected into a bath (2) of the molten steel via an injector (4) including a lance (8) by a blast of pressurised argon. The bath (2) is contained in a sealed chamber (1) connectable to a vacuum-producing unit (9).



This print takes account of replacement documents later filed to enable the application to comply with the formal requirements of the Patent Rules 1978.

GB 2 043 113 A

1210

## SPECIFICATION

Process and apparatus for reducing the inclusion-content of steels and for refining their structure

The invention is related to a process and an equipment for reducing the inclusion-content of steels and for refining their structure.

- 10 The inclusions causing impurity in steels can be of the following composition: oxides, sulfides, phosphides, silicates, aluminates, nitrides, arsenides, etc. or composites of the same compounds, perhaps complex compounds thereof. The inclusions themselves can be exogenous or endogenous. It is well known that the development of endogenous inclusions is initiated by feeding some inclusion-removing alloy or by change of solubility.
- 20 At the temperature of removing the inclusions, primary inclusions can be relatively easily removed from the steel bath under the effect of an inclusion-removing alloy. In the case of applying the proper inclusion-removing alloy and process, the removal can be almost complete.

- All alloys are suitable for the purpose which produce insoluble inclusions of smaller specific weight and lower melting point than those of the steel. The processes applied should promote the swimming (floating) up of the inclusion in the metal bath.
- 30 In the course of casting following the removal of inclusions, the metal melt cools down and secondary inclusions appear due to the change of the equilibrium constant. The removal of these secondary inclusions is more complicated than that of the primary inclusions and their total removal is practically impossible.

- Between the liquidus and solidus lines (i.e. in the liquid + solid two-phase range), it is not possible to remove the tertiary inclusions stuck along the grain boundaries due to the segmentation of the inclusions. Furthermore, it is not possible to remove the quaternary inclusions segregating at energetically above the average places (pores, grain boundaries, dislocations) during the polymorphous transformation due to the reduced solubility. These inclusions remain in the metal of room temperature.
- 40 The greatest part of inclusions in steel are the most injurious oxide inclusions. Their removal or reduction is therefore of great significance. So we deal with these inclusions first of all; at the same time, however, it should be emphasized that the process may be applied for removing other inclusions as well.
- 50 The amount of oxide inclusions in steel of room temperature depends on the oxygen activity level which can be influenced by de-oxidation.

- The de-oxidation is very complicated and complex metallurgical process and is influenced by many factors (de-oxidation capability, quantity composition, melting point, extent and speed of solubility, etc. of the de-oxidation element, furthermore, the temperature and oxidation degree of the bath, the amount of other additives, physical and chemical characteristics, growth and removal of the de-oxidation products, play also important role). Among these factors the de-oxidation capability of the de-oxidant is of major importance from the point of view of the efficiency of the de-oxidation.

- Although de-oxidation is rather complicated as a metallurgical process, its realization is carried out even nowadays by simply throwing the de-oxidant onto the surface of the steel bath. Only recently have been applied blasting lances and inert gas streams for leading the de-oxidant into the metal melt.
- 80 In special cases the de-oxidation is carried out in vacuum in order to avoid the fusion of the de-oxidation material and the oxygen of the air.

- Hungarian patent Specification No. 172,104 deals with the removal of the primary endogenous inclusions segregating under the influence of the inclusion-removing alloy. Several methods for removing the inclusions from the bath as well as, the composition of an inclusion-removing alloy are disclosed.

This inclusion-removing alloy most suitable for removing the inclusions from steels contains 40-50% silicon, 15-30% aluminium, 10-25% calcium, 1.5-15% manganese as well as 2-20% titanium, zirconium, niobium, hafnium, cerium, boron and the rest iron.

The above solution is, however suitable, only for removing the primary inclusions and may not be applied to reduce the quantity of secondary inclusions, or to refine the steel structure.

An aim of the present invention is a process for reducing the secondary inclusion content of steels and for retaining the steel structure. According to the invention, the inclusions are removed from the steel by inclusion-removing alloys containing calcium and/or magnesium under a pressure equal to or greater than the ambient pressure. Afterwards, vacuum is produced and the calcium and/or magnesium will be evaporated from the steel bath.

It is advantageous to remove the inclusions under a higher pressure, preferably under 2 to 8 atm. The value of the vacuum employed during boiling-point amounts to  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  torr, in general.

The apparatus according to the invention comprises a closed chamber and a tundish with the steel bath injector means and a lance. The chamber is provided with a vacuum unit. A pressure source belongs preferably to the injector means.

The essence of the invention lies in realizing

The apparatus according to the invention comprises a closed chamber and a tundish with the steel bath injector means and a lance. The chamber is provided with a vacuum unit. A pressure source belongs preferably to the injector means.

The essence of the invention lies in realizing

the fact that the de-oxidation ability of the calcium—and especially of the magnesium—depends on the pressure to a great extent and this can be used by the process

- 5 and apparatus invented by us for further reducing the inclusion content of steels as well as for refining their structure.

We arrived to the above conclusion by undertaking de-oxidation experiments with the alloy given in the above-mentioned Hungarian patent. In the course of these experiments, the de-oxidation has been carried out:

- (a) by throwing the de-oxidation material onto the steel bath;  
15 (b) by blasting the de-oxidant through a lance with inert gas and  
(c) by employing vacuum.

The experiments proved that the best result can be achieved with a lance and inert gas.

- 20 This was surprising, as the best result should have been expected from the de-oxidation in vacuum—in view of the state of art.

Afterwards, de-oxidation was carried out applying a lance and inert gas and producing

- 25 vacuum following this step. In this way, a surprisingly good result has been achieved. The oxygen and sulphur content of the steel as well as its hydrogen content were lower than ever before. The inclusions contained  
30 scarcely any magnesium oxide and calcium oxide, although the de-oxidant did contain magnesium and calcium in a considerable amount. It was also surprising that the majority of the inclusions were to be found not on  
35 the grain boundaries but inside of the crystal lines. The inclusions were small and the structure of the steel was surprisingly fine.

Further examinations led to the conclusion that the best result can be achieved by carrying out the de-oxidation under pressure with  
40 an alloy containing magnesium and calcium, and the steel should be treated in vacuum afterwards.

Further details of the invention will be apparent from the following detailed description thereof, taken together with the accompanying drawings.

Figure 1 is a diagram showing the de-oxidation behaviour of calcium and magnesium;

Figure 2 shows the effect of vacuum treatment following de-oxidation;

Figure 3 shows apparatus applied for realizing the process according to the invention.

- 55 In order to understand the present invention, the effect of the pressure change on the de-oxidation behaviour of calcium and magnesium is shown in Fig. 1.

In the diagram according to Fig. 1 the quantity of the thermodynamical normal free energy change is plotted against the temperature. The thermodynamical normal free energy change may be calculated from the equation:  
 $\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_p$ .

- 65 Fig. 1 clearly shows that de-oxidation capa-

bility of the calcium and magnesium may be increased by raising the pressure. Lowering the pressure or producing vacuum, however, results in a decreasing de-oxidation capability.

- 70 Point 1 shows the de-oxidation ability of the calcium, Point 2 that of the magnesium, if the de-oxidation takes place at 1600 °C and on  $p = 1$  atm pressure. Should the de-oxidation be carried out under a pressure higher than 1  
75 atm, the de-oxidation power of the calcium grows at 1.6 atm to a value corresponding to Point 1' and that of the magnesium at 3.9 atm reaches the value corresponding to Point 2'. This is also shown numerically by  $\Delta G^\circ$   
80 becoming more negative.

Fig. 1 shows also that it makes no sense to raise the pressure over 1.6 atm applying calcium and over 3.9 atm applying magnesium at 1600 °C, because it would not have  
85 any effect.

If the temperature of de-oxidation is raised, however, the pressure should also be raised accordingly. It is evident that raising of pressure at 1600 °C is more effective when

- 90 applying magnesium (three times higher pressure causes a three times greater alteration in the value of  $\Delta G^\circ$ ) than in the case of calcium.

Should the de-oxidation be carried out in vacuum, e.g. under a pressure of about  
95 0.001 atm, the de-oxidation ability of calcium is reduced to a value corresponding to Point 1'', and of magnesium to Point 2''. This phenomenon is also shown numerically by  $\Delta G^\circ$  becoming more positive. Vacuum influences the value of  $\Delta G^\circ$  in the same way both  
100 with calcium and magnesium.

The essence of the invention is that the steel will be de-oxidized under pressure with an alloy containing calcium and/or magnesium. After completing the process of de-oxidation, the calcium and/or magnesium will be almost completely evaporated out of the steel by a vacuum treatment.

- The de-oxidation characteristics of calcium  
110 and magnesium are better if the pressure is raised and worse in vacuum. This is a consequence of the fact that the steel is able to dissolve more calcium and magnesium at the temperature of de-oxidation under pressure,  
115 whereas calcium and magnesium may be evaporated in vacuum as their boiling point changes due to the pressure change. By increasing the pressure, their boiling point will be raised; in vacuum, however, it is reduced,  
120 as shown in Fig. 2 by the displacement of break points (at the same time these are also the boiling points belonging to the given pressure value).

- As among the most important de-oxidation  
125 elements only calcium (1487 °C) and magnesium (1102 °C) have lower boiling points than the de-oxidation temperature of the steel (1600 °C), an alloy containing calcium and/or magnesium is necessary for realizing the  
130 above process.

The inclusion content of the steel treated with said process is lower than that of steels treated with any of the formerly known inclusion-removing processes. None of the prior

- 5 processes contain the step of applying pressure and thus oxygen level corresponding to the values of Point 1; or Point 2 according to Fig. 1 can be reached only. Lower values as given by Point 1', or Point 2' can be reached  
10 only by employing the process according to the invention.

However, this is only one of the advantages of said process. The other advantage is shown on Fig. 2.

- 15 Point 1'', or 2'' represent the oxygen level in equilibrium with the remaining calcium and/or magnesium content after de-oxidation and evaporating the calcium and/or magnesium, this level being considerably higher  
20 than the oxygen level marked by Point 1', or 2' reached in the course of de-oxidation. Though the numerical value of the equilibrium constant changes during cooling, secondary inclusions do not segregate until the oxygen level, with respect to one of the de-oxidation  
25 elements remaining in the steel, reaches the lowest level registered in the course of de-oxidation, due to the numerical alteration of the equilibrium constant. This point can easily  
30 be located on Fig. 2. If the curves showing the de-oxidation features of the de-oxidation elements as a function of the temperature are intersected by a straight line representing the lowest oxygen level, the points of intersection  
35 mark the temperature at which the above-mentioned phenomenon occurs. These points of intersection are 3° and 4°. Point 3° corresponds to a de-oxidation alloy containing silicon, aluminium and magnesium and point 4°  
40 represents an alloy containing silicon, aluminium, calcium, magnesium and earth metals (as e.g. Ce = 48-56%, Nd = 15-20%, Pr = 4-7%, La = 20-25%, other earth metals and impurities < 1%). This enables over-  
45 cooling of the steel and segregation of solid secondary, tertiary and quaternary inclusions. The composition of these inclusions is greatly different from that of the primary inclusions. They contain very small amounts of calcium  
50 and/or magnesium or have no Ca and/or Mg content at all. These segregations are present in a great number and in small dimensions and play the role of crystal nuclei, which leads to an extraordinary fine steel structure. If a  
55 vacuum treatment after de-oxidation is not applied, which means that evaporation of calcium and/or magnesium does not take place, the liquid secondary inclusions rich in calcium-oxide and/or magnesium oxide and hav-  
60 ing almost the same composition as that of the primary ones, would immediately start to segregate in the course of cooling, due to the change of the equilibrium constant. As a consequence, the structure of the steel would  
65 not be refined—in the absence of overcooling

and crystal nuclei. The inclusions would segregate along the grain boundaries and would influence the mechanical characteristics of the steel in a most unfavourable way.

- 70 The invention will be illustrated with the aid of the following non-limiting Examples.

#### Example 1

- A deep-drawable soft steel was made of  
75 metal melt consisting of 0.1 to 0.2% carbon, 0.4 to 0.6% manganese, 0.05 to 0.1% silicon, 0.04 to 0.1% aluminium, max. 0.15% phosphorus and max. 0.15% sulfur, the balance being iron.  
80 The removal of inclusions (deoxidation, desulfurization, dehydrogenation) was carried out at 1600 °C and a pressure of 4 atm. The inclusion-removing alloy contained 45% silicon, 25% aluminium, 4% magnesium and  
85 the balance iron. Said inclusion-removing alloy was added to the steel bath through a blasting lance with argon. After the removal of inclusions a vacuum of  $10^{-2}$  torr was produced. In this way, there remained 70 ppm  
90 oxygen and 0.01% sulfur in the alloy. After removal of inclusions from similar alloys, the usual oxygen content amounts to 100 to 200 ppm and the sulfur content to 0.012 to 0.015%. The structure of the steel was extra-  
95 ordinarily fine (average grain diameter: 0.015 measured according to the Hungarian Standard No. 2657). The usual grain diameter of similar alloys is in general 0.028-0.03 mm. The impact energy of the steel treated with  
100 the process according to the invention amounts to 18 mkp/mm<sup>2</sup> at 20 °C and 6 mkp/mm<sup>2</sup> at -40 °C. In the case of steels treated with the traditional process, the same values amount to 12-14 and 3-5 mkp/mm<sup>2</sup>  
105 respectively in general.

#### Example 2

- Inclusions were removed from a deep-drawable soft steel according to Example 1.  
110 The inclusion-removing alloy was added to the steel bath at 1620 °C and under normal atmospheric pressure. The composition of the inclusion-removing alloy was as follows: silicon 50%, aluminium 20%, calcium 20%,  
115 magnesium 1.5%, the rest being iron. After removing the inclusions, a vacuum of  $10^{-3}$  torr was produced. After the treatment, the alloy contained 50 ppm oxygen and 0.09% sulfur. The average grain diameter  
120 was 0.018 mm. The value of the impact energy amounted to 18 mkp/mm<sup>2</sup> and at -40 °C to 6 mkp/mm<sup>2</sup>.

#### Example 3

- Inclusions were removed from the alloy as described in Example 2, but at a temperature  
125 of 1640 °C and a pressure of 4 atm. The composition of the inclusion-removing alloy was the following: silicon 40%, aluminium 20%, calcium 15%, magnesium 1.5%, the  
130

rest being iron. The blasting was carried out by means of a blasting lance and with argon. The vacuum value after the removal of inclusions amounted to  $10^{-1}$  torr. The parameters of the alloy won by means of this method were as follows:

oxygen content: 10 ppm, sulfur content: 0.008%, average grain diameter: 0.008 mm, impact energy at 20 °C: 19 mkg/mm<sup>2</sup>, at 10 — 40 °C: 8 mkg/mm<sup>2</sup>.

The above Examples clearly show that the secondary inclusion content of the alloys treated by the process according to the invention is reduced to a considerable extent, the steel structure is refined and the mechanical characteristics will be improved, too.

Fig. 3 shows the apparatus used in the treatment.

The equipment consists of a chamber 1 in which a vessel 2 comprising the alloy to be treated is placed. The chamber 1 can be closed by a cover 3. An injector unit 4 is connected to the cover 3. The inclusion-removing alloy is located within said injector unit 4. The injector unit 4 is provided with a lance 6 reaching into the metal melt through a stuffing box 7 mounted in the cover 3 of the chamber 1.

The chamber 1 is connected to a vacuum unit 9.

A pressure unit 5 is connected to the injector unit 4. Pressure unit 5 serves for producing the pressure needed for blasting in the inclusion-removing alloy, on the one hand, and for enabling removal of the inclusions under pressure, on the other hand.

In the case of the embodiment according to Fig. 3, the pressure unit 5 consists of bottles containing an inert gas, preferably argon.

The whole equipment can be handled from a control console 10.

The apparatus may be operated as follows:

—In the first step, the vessel 2 filled with pre-oxidized steel is placed into the open chamber 1 by means of a crane.

—In the second step, the treatment chamber 1 is closed with the cover 3 provided with the injector unit 4.

—In the third step, blowing with the help of the pressure unit 5 is started through the injector unit 4. At the same time, lance 6 of the injector unit 4 is immersed into the steel bath to a sufficient depth and thus the chamber 1 is sealed by the stuffing box 7 located on the blasting lance 6.

—In the fourth step, injector unit 4 is started and the alloy with calcium and/or magnesium content is blown into the steel. The apparatus in chamber 1 increases to a value preset by a safety valve 8. At this point, the injector unit 4 is stopped.

—In the fifth step, the vacuum unit 9 is started and the pressure in chamber 1 will be reduced gradually. Afterwards, the calcium and/or magnesium will be evaporated from

the steel.

—In the sixth step, the vacuum pump is stopped. Lance 6 of the injecting unit 4 is lifted from the steel bath and the gas flow is stopped too.

—In the seventh step the cover 3 is removed from the chamber 1.

—In the eighth step the vessel filled with the treated steel is lifted from the open chamber 1 by means of a crane and is transported for casting.

Operating of the different units as well as the control of the whole process is directed from the control console 10. All the above steps can be carried out in 10–20 minutes.

From the Examples it will be evident that by applying the process according to the invention, the inclusions can be removed from the steels in a most economical way and that the simple equipment according to the invention ensures the realization of the process at low expense. The inclusion content of the steel produced by means of this method is considerably lower than usual, its structure is extraordinarily fine and its mechanical characteristics are also better than those of the steels the inclusions of which are removed by traditional means.

#### 95 CLAIMS

1. A process for reducing the inclusion-content of steels and refining their structure characterized in that the inclusions of the steel are removed at a pressure of at least 1 atm by means of an inclusion-removing alloy containing calcium and/or magnesium, then vacuum is produced and the calcium and/or magnesium content is evaporated from the steel.

2. A process as claimed in Claim 1 characterized in that the removal of inclusions is carried out at a pressure of 2 to 6 atm.

3. A process as claimed in Claim 1 or 2 characterized in that the inclusion-removing alloy is injected into the metal bath by means of an inert gas through a blasting lance.

4. A process as claimed in Claim 3 characterized in that argon is used as the inert gas.

5. A process as claimed in any of Claims 1 to 4, characterized in that a vacuum of  $10^{-3}$  to 10 torr is applied.

6. Apparatus for carrying out the process claimed in any of Claims 1 to 5 characterized in that it comprises a chamber to hold a vessel containing the molten metal as well as an injector unit provided with a blasting lance, wherein said chamber is connected with a vacuum unit and said injector unit is provided with a pressure unit and said lance is sealed against said chamber.

7. Apparatus as claimed in Claim 6 characterized in that the chamber is provided with a cover.

8. Apparatus as claimed in Claim 7 characterized in that the injector unit is mounted

on the cover of the treatment chamber.

9. Apparatus as claimed in Claim 7 or 8 characterized in that the lance extends through a stuffing box fixed in the cover of the chamber.

10. Apparatus as claimed in any of Claims 6 to 9 characterized in that the chamber is provided with a safety valve.

11. Apparatus as claimed in any of Claims 6 to 10 characterized in that the pressure unit consists of bottles containing inert gas.

12. Apparatus as claimed in any of Claims 6 to 11 characterized in that it is provided with a control console.

13. A process according to claim 1 substantially as herein described with reference to any one of the Examples.

14. Apparatus according to claim 6 substantially as herein described with reference to any one of the Examples in conjunction with the accompanying drawings.

15. Steel whenever produced by the process claimed in any one of claims 1 to 5 or 13, or by apparatus claimed in any of claims 6 to 12 or 14.

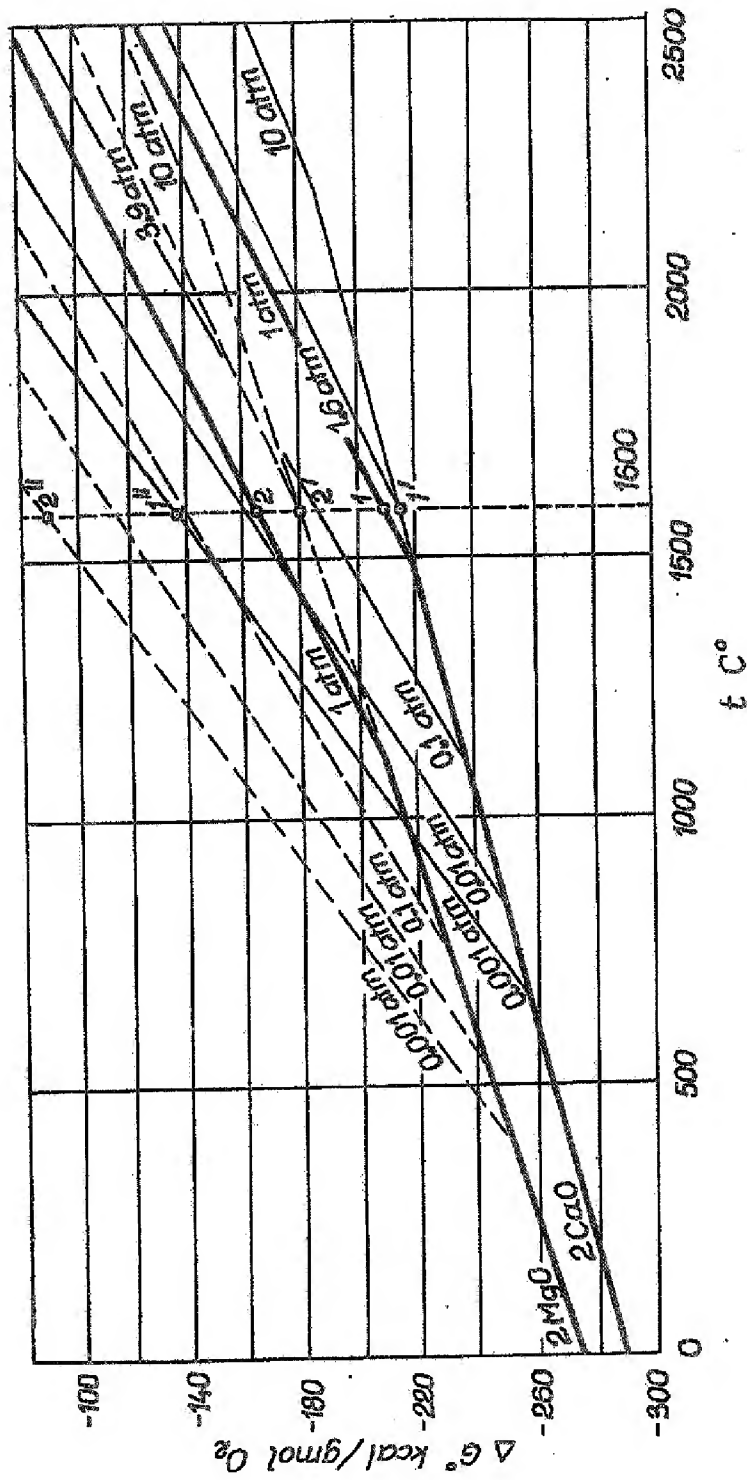


Fig. 1



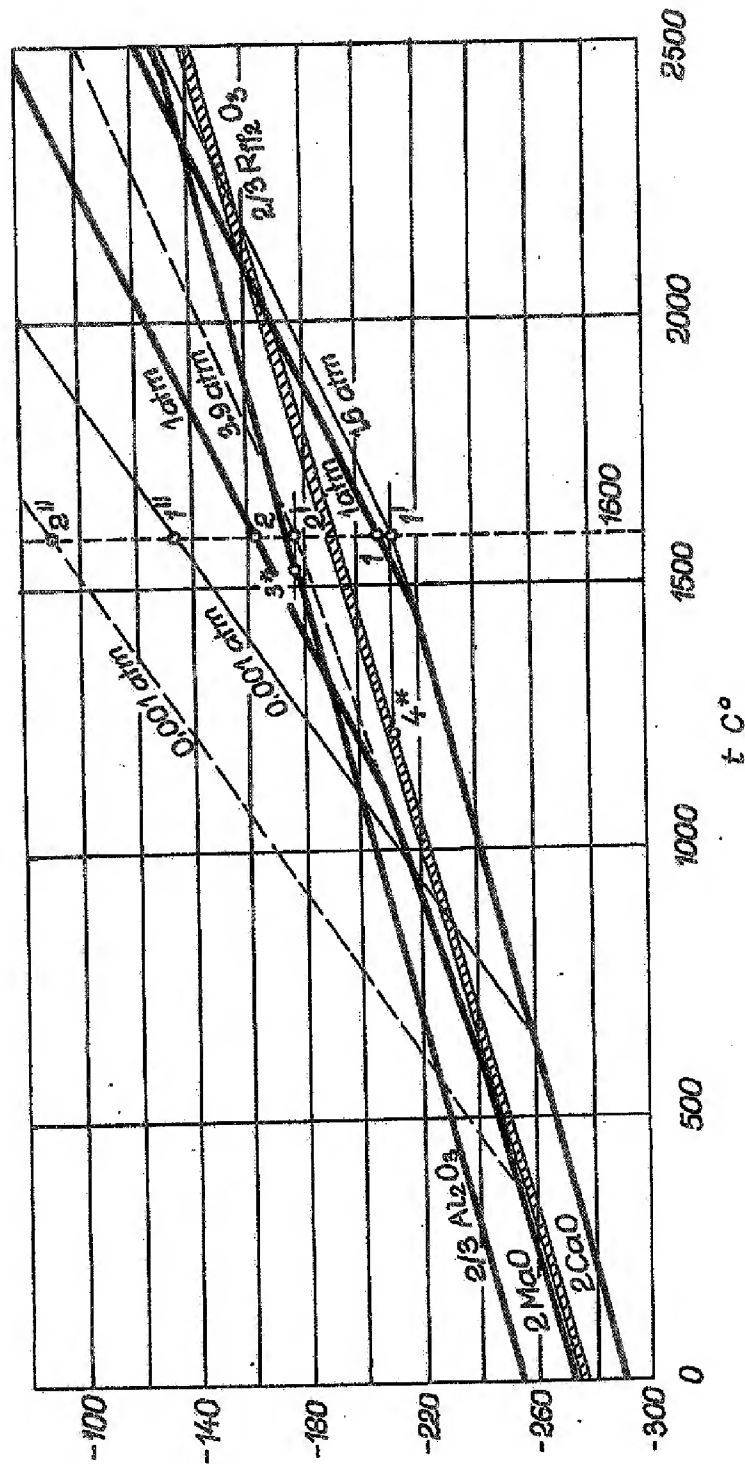
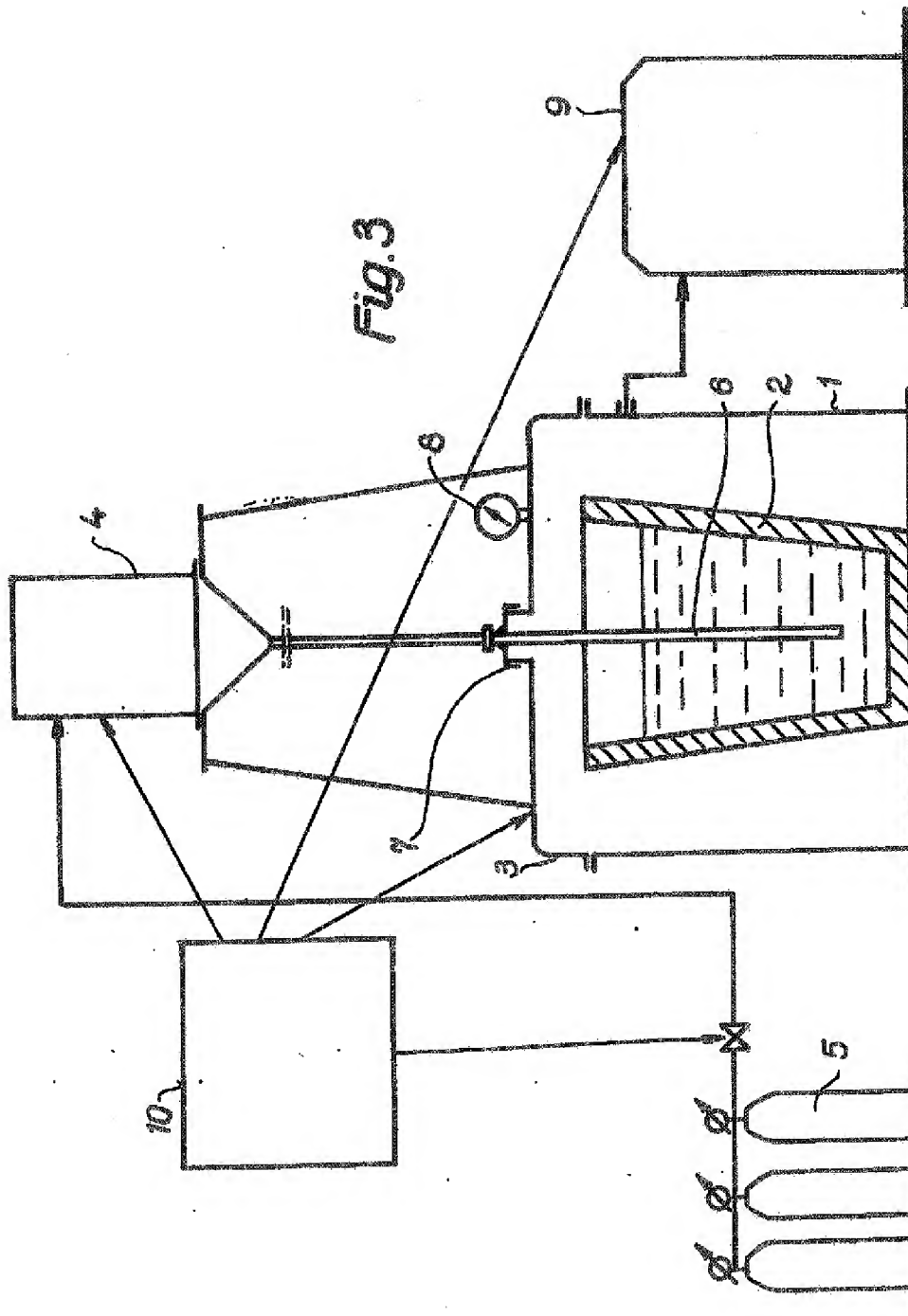


Fig. 2







## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭55—91923

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 21 C 7/04識別記号 . 庁内整理番号  
7371—4K⑬ 公開 昭和55年(1980)7月11日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 鋼の介在物含有量低減及びその組織微細化の  
ための方法及びその装置

⑮ 特 願 昭54—127438

⑯ 出 願 昭54(1979)10月4日

優先権主張 ⑰ 1978年10月4日 ⑱ ハンガリー  
(HU) ⑲ VA—1535⑳ 発 明 者 イストヴァーン・タマーシュ  
ハンガリー国ブダペストⅧアデ  
イ・エンドレ・ウツツア29ツエ  
ー㉑ 発 明 者 ラジヨス・タマーシュ  
ハンガリー国ブダペストⅧヴル  
シユマルテイ・ウツツア159㉒ 発 明 者 ジュラ・キツシュ  
ハンガリー国ブダペストⅧ3エ  
イビユレト・ニール・ウツツア  
イ・ラコーテレブ(番地なし)㉓ 発 明 者 ヨーリエフ・キツシュ  
ハンガリー国エイルドⅦダガー  
リイ・ウツツア2㉔ 出 願 人 ヴアシパリ・クタート・インテ  
イゼツト  
ハンガリー国ブダペストⅧフエ  
ヘイルヴァーリ・ウツツア130㉕ 代 理 人 弁理士 青木朗 外2名  
最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

## 1. 発明の名称

鋼の介在物含有量低減及びその組織微細化の  
ための方法及びその装置

## 2. 特許請求の範囲

1. 鋼の介在物含有量を低減させ、その組織を  
微細化するための方法において鋼の介在物が、少  
くとも1気圧の圧力下、カルシウムおよび/または  
マグネシウムを含む介在物除去合金の手段によ  
って除かれ、次に真空がつくれ、そこで、カル  
シウムおよび/またはマグネシウム含有物が鋼か  
ら蒸発せられることを特徴とする鋼の介在物含  
有量を低減させ、その組織を微細化するための方  
法。2. 介在物除去が2ないし6気圧の圧力下で行  
なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項  
記載の方法。3. 介在物除去合金が金属浴の中に、吹込みラ  
ンスを通して不活性ガスによって噴射されること  
を特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第2項

のいずれか記載の方法。

4. 不活性ガスとしアルゴンが適用されること  
を特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。5.  $10^{-2}$ ないし10トルの真空が適用されるこ  
とを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4  
項のいずれかに記載の方法。6. 吹込みランスが備えられている噴射装置並び  
に溶融金属を収容している容器を保持するための  
窯からなっており、前記窯が真空装置に連絡され、  
前記噴射装置は圧力装置を備え、その上、前記ラ  
ンスが前記室と密閉されていることを特徴とする  
鋼の介在物含有量を低減させその組織を微細化す  
る装置。7. 前記室がカバーを備えていることを特徴と  
する特許請求の範囲第6項記載の装置。8. 前記噴射装置が前記室のカバー上に設けら  
れていることを特徴とする特許請求の範囲第7項  
記載の装置。9. 前記ランスが前記室のカバー中に固定され  
ているパッキン箱を通して延びていることを特徴

とする特許請求の範囲第6項ないし第8項のいずれかに記載の装置。

10 前記装置が安全弁を備えていることを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第9項のいずれかに記載の装置。

11 前記圧力装置が不活性ガスの入ったポンプからなることを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第10項のいずれかに記載の装置。

12 管理デスクを備えていることを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第11項のいずれかに記載の装置。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、鋼の介在物含量の低減および鋼の組織微細化のための方法および装置に関する。

鋼における介在物を生じさせる不純物は、次の成分をもつものである。：即ち、炭化物、硫化物、硝酸化物、窒素化物、アルミニウム酸化物、窒化物、珪化物など、または、多分それらの錯化合物であろう上記化合物の複合体。

介在物それ自体は外因的または内因的であり得

(3)

る。可能でない。更に、多様な鋼の鋼に平均的鋼所（気泡、収縮、転位）上に、強く溶解する4次介在物を除去することは、低下した溶解度のために不可能である。

鋼中の大部分の介在物は、最も有害である炭化物介在物である。したがって、それらの除去または低減は極めて重要である。その故に我々は何よりも先ず第一にこれらの介在物を扱い、しかしながら同時にその方法は他の介在物の除去に対して同様に適用されうることを強調する必要がある。

室温における鋼中の炭化物介在物の量は、脱炭によって影響されうる炭素の活量水準に依存する。

脱炭は極めて複雑であり、こみ入った冶金学的方法であり、多くの要因（脱炭元素の脱炭能力、液相組成、融点、溶解度の限度および速度など、さらには、浴の温度および酸化度、その他の添加物の量、直接な役割を果たす脱炭生成物の物理的・化学的特性、成長並びに除去）によって影響を受ける。これら要因の中で、脱炭剤の脱炭能力が、脱炭効果の観点から極めて重要である。

(5)

る。内因性介在物の成長が、ある介在物除去合金の供給または溶解度の変化によって開始されることは周知である。

介在物除去の温度において、介在物除去合金の作用の下、1次介在物は比較的容易に鋼浴から除去されることができる。適当な介在物除去合金並びに方法を適用した場合は、除去は殆ど完全であろう。

鋼のそれよりも小さい比重および低い融点をもつ不溶性介在物を生成するすべての合金がその目的に対して適当である。適用される方法は、金属浴中にある介在物の浮上を促進する必要がある。

介在物除去に次ぐ精製の過程において、金属溶解は常時し、平衡定数の変化によって、2次介在物が出現する。これら2次介在物の除去は1次介在物のそれよりも更に複雑であり、それらの全部の除去は実用上、不可能である。

液相組成および固相組成の間（即ち、液相と固相2相域の中）においては、結晶粒界に付着している3次介在物の除去は、介在物の偏析のため

(4)

に脱炭は冶金学的方法としては幾分複雑ではあるが脱炭は現在でも、脱炭剤を鋼浴の面上に単鋼に投入することによって行なわれている。最近、脱炭剤を金属浴中に導くために、吹込ランスおよび不活性ガス流が適用されているに過ぎない。

特殊な場合に、脱炭剤の溶解および空気中の酸素を避けるために脱炭が真空中で行なわれる。

ハンガリー特許第172104号は介在物除去合金の作用の下で溶解する1次内因性介在物の除去を扱っている。介在物除去合金の組成も、浴からの介在物除去の種々の方法も公衆されている。

鋼から介在物を除去するため最も適当なこの介在物除去合金は、2〜20%のチタニウム、ジルコニウム、ニオブウム、ハフニウム、セリウム、ほう素および残余鉄の外に、40〜50%シリコン、15〜30%アルミニウム、10〜25%カルシウム、1.5〜15%マンガンを含む。

上記の解決法はしかし一次の介在物の除去にだけ適しているもので二次介在物の量を減らすことや、鋼組織を微細化するためにそれぞれ適用され

(6)

ない。

本発明の目的は、鋼の2次介在物含量の低減および鋼組織微細化の方法である。

本発明によれば、介在物は、周囲の圧力と同じか、またはそれより高い圧力の下で、カルシウムおよび/またはマグネシウムを含む介在物除去合金によって鋼から除去される。そのあと、真空を生じさせて、カルシウムおよび/またはマグネシウムは鋼浴から蒸発せしめられる。

高圧、好ましくは2〜6気圧の下で介在物を除去することが有利である。沸騰放出の間、使用される真空度は一般に $10^{-5}$ ないし10トルである。

本発明による装置は、密閉室および、鋼浴噴射装置をもつタンディッシュおよびランスから成る。室は真空装置を備えている。圧力源は噴射手段に付属させるのが好ましい。

本発明の本質は、カルシウムの——そして特にマグネシウムの——脱酸能力が大いに圧力に依存しているということを裏証することであり鋼の組織微細化同様に鋼の介在物含有量を低減するため

(7)

のマグネシウムおよびカルシウムを、実験で示したのであるが、介在物は殆ど何らの酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムも含まなかった。大部分の介在物は結晶粒界上にはなくて結晶粒の内側に発見されるものであったこともまた驚くべきことであった。介在物は小さく、鋼の組織は驚くほどに微細であった。

さらに行った試験は、脱酸の結果は、マグネシウムおよびカルシウムを含有する合金を用い高圧下に脱酸を行うことによって成し遂げられ、その後鋼を真空中で処理すべきであるという結論に導いた。

添付図面を用いて行なわれる次の詳細な説明によって本発明の詳細が更に明かになる。

本発明を理解するために、カルシウムおよびマグネシウム脱酸作用に及ぼす圧力変化の影響が図1図に示される。

図1図の図表において、熱力学的標準自由エネルギー変化の量が温度に対してプロットされている。熱力学的標準自由エネルギー変化は次の方

(9)

に我々が発明した方法と試験にての本質が用いられる。

上述のハンガリー特許に示された合金を用いて脱酸実験に着手することによって我々は上述の結論に到達した。これらの実験の過程で、脱酸は次によって遂行された：

- a) 鋼浴に脱酸材料を投入する；
- b) 不活性ガスをを用いランスを通して脱酸剤を吹込み、そして
- c) 真空を用いる。

脱酸の結果はランスおよび不活性ガスを用いて遂げられることが実験で証明された。技術水準の面で脱酸の結果は真空中の脱酸から期待されるはずであったので、このことは驚くべきことであった。

後に、ランス並びに不活性ガスを適用し、この脱酸に次いで真空を生じさせて脱酸を行った。この方法において驚くべき良好な結果が得られた。その水素含量同様に、酸素および窒素の含量はこれまでよりも少なかった。脱酸剤は、かなりの量

(8)

式から計算される：

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K_D$$

図1図は、カルシウムおよびマグネシウムの脱酸能力が圧力の上昇によって増強されうることを明瞭に示す。しかしながら、圧力の低下または真空の発生は脱酸能力低下につながる。

若し脱酸が1600℃、圧力が1気圧において起こるとすれば、点1はカルシウムの脱酸能力、点2はマグネシウムのそれを示す。脱酸を1気圧よりも高い圧力下で行なうならば、カルシウムの脱酸力は、1.6気圧において、点1'に相当する値に増大し、マグネシウムのそれは3.9気圧において、点2'に相当する値に達する。これはまた $\Delta G^{\circ}$ によって数字が負で示される。

図1図はまた、1600℃において、カルシウムを適用して1.6気圧以上に、マグネシウムを適用して3.9気圧以上に圧力を上げるとは、何ら効果がないので意味がないことを示している。

しかしながら、もし脱酸温度が上げられれば、

(10)

圧力もまたそれに従って上げられるべきである。1600℃においての圧力の上昇は、マグネシウムを適用する場合の方が(3倍高い圧力は3倍大きい $\Delta G^\circ$ の値の変異を生ずる)、カルシウムの場合よりも有効であることは明白である。

脱炭が真空において、例えば約0.001 気圧の下で行なわれれば、カルシウムの脱炭能力は、点1<sup>o</sup>、マグネシウムのそれは点2<sup>o</sup>に相当する値に低下する。この現象もまた数字がより正になる $\Delta G^\circ$ に示される。真空はカルシウムおよびマグネシウムの両者について同じようにして $\Delta G^\circ$ の値に影響を与える。

本発明の本質は、カルシウムおよび/またはマグネシウムを含有する合金を用い、加圧下において鋼が脱炭されるということである。脱炭工程完了の後、カルシウムおよび/またはマグネシウムは真空処理によって殆ど完全に鋼から蒸発せしめられる。

カルシウムおよびマグネシウムの脱炭特性は圧力が上げられれば良くなり、真空では悪くなる。

#### (1)

値は、第1図に従ってのみ選せられる。点1<sup>o</sup>、対応する点2<sup>o</sup>によって示される低い値は、本発明による方法を用いることによってのみ選せられる。

しかしながら、これは当該方法の利点の1つにしか過ぎない。他の利点は第2図に示される。

点1<sup>o</sup>、点2<sup>o</sup>はそれぞれ脱炭並びに、カルシウムおよび/またはマグネシウム蒸発後の残留するカルシウムおよび/またはマグネシウムと平衡にある炭素値を表わし、この値は、脱炭の過程において選せられる点1<sup>o</sup>、点2<sup>o</sup>でそれぞれ示された炭素値より著しく高い。

平衡炭素の破値は冷却の間に変化するが、2次介在物は、鋼中に残留する脱炭元素の中の1つに因しては、平衡炭素の破値変異にもとづいて、炭素値が脱炭の過程において示される炭素の値に達するまで偏析をおこさない。この点は容易に第2図上にその位置を見出すことができる。若し、炭素の関数において脱炭元素の脱炭の特性を示す曲線が、最低炭素値を交わす直線と交叉されれば、その中断点が、上述の現象が起る温度を示す。こ

#### (2)

このことは、鋼は圧力下の脱炭温度においては、より多くのカルシウムおよびマグネシウムを溶解することが可能であるが、カルシウムおよびマグネシウムは、圧力の強化によってそれらの沸点が変化するため真空において蒸発せしめられるという結果を招く。圧力を増加させることによってそれらの沸点は上げられるが、しかし真空においては、第2図において破点(同時にこの点は与えられた圧力値での沸点でもある。)の位置により示されるように沸点が下がる。

最も重要な脱炭元素の中でカルシウム(1487℃)およびマグネシウム(1102℃)だけが、鋼の脱炭温度(1600℃)よりも低い沸点をもつた。上述の方法の実施に対して、カルシウムおよび/またはマグネシウムを含む合金が必要である。

当該方法によって処理された鋼の介在物含有量は、従来周知の介在物除去法の例れによって処理された鋼のそれより低い。先行の方法の例れも圧力を適用する手段を含んでいるものではなく、このようにして、点1<sup>o</sup>、対応点2<sup>o</sup>の値に相当する炭素

#### (3)

これらの中断点は3<sup>x</sup>および4<sup>x</sup>である。点3<sup>x</sup>はシリコン、アルミニウムおよびマグネシウムを含有する脱炭合金に相当し、点4<sup>x</sup>は、シリコン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムおよび稀土類金属(例えば、セリウム=48~56%, ネオジム=15~20%, プラセオジム=4~7%, ランタン=20~25%, その他の稀土類金属および不純物<1%)を含有する合金を要す。これは鋼の過冷却および固体の2次、3次および4次介在物の偏析を可能にする。これらの介在物の組成は、1次介在物のそれと著しく異なる。それらは、極めて少量のカルシウムおよび/またはマグネシウムを含むか、またはカルシウムおよび/またはマグネシウム含有量を全然もたない。これらの偏析は大なり小なり存在し、結晶後の役割を果し、それは極めて微細な鋼組織になる。カルシウムおよび/またはマグネシウムの蒸発が起らないことを意味する脱炭後の真空処理を適用しないならば、カルシウム-および/またはマグネシウム分が多く、また、1次介在物のそれと殆ど同じ組成

#### (4)

をもつ液体 2 次介在物は、平衡定数の変化に基いて、析出の過程において徐々に偏析を開始することになる。その結果として、再冷却および結晶成長の欠陥のため、鋼の組織は微細化しない。介在物は、結晶粒界に付着して偏析し、最も望ましくない方法で鋼の機械的特性に影響を及ぼすことになる。

本発明を次の実施例によって説明する。

#### 実施例 1

炭素 0.1 ~ 0.2 重量%, マンガン 0.4 ~ 0.6 重量%, シリコン 0.05 ~ 0.1 重量%, アルミニウム 0.04 ~ 0.1 重量%, 硫黄 0.15 重量%, および銅 0.15 重量% 以下 から成る溶融鉄鋼から、深絞りできる軟鋼が作られた。

介在物の除去 (脱酸、脱硫、脱水素) は、1600℃、4 気圧において行なわれた。介在物除去合金は、シリコン 45 重量%, アルミニウム 25 重量%, マグネシウム 4 重量% および鉄を含有した。当該介在物除去合金は、アルゴンを用い、吹込ランスを通して鋼浴に添加された。介在物除去後、 $10^{-3}$  ト

05

介在物除去後、 $10^{-3}$  トルの真空にした。その処理を行った後で、鋼は、炭素 50 ppm、硫黄 0.09 重量% を含有した。平均結晶粒径は 0.018 mm であった。衝撃エネルギーの値は、20℃において  $1.6 \text{ mkg/cm}^2$ 、-40℃において  $6 \text{ mkg/cm}^2$  の値になった。

#### 実施例 3

実施例 2 に示したように、1640℃、4 気圧において合金から介在物が除去された。介在物除去合金の組成は次の通りであった：シリコン 40 重量%, アルミニウム 20 重量%, カルシウム 15 重量%, マグネシウム 1.5 重量%, 残部は鉄。吹込みはランスの装置により、アルゴンを用いて行なわれた。介在物除去後の真空の値は  $10^{-1}$  トルであった。この方法の手順によって得られた鋼のパラメータは次の通りであった：

炭素含量：10 ppm、硫黄含量：0.008 重量%, 平均結晶粒径：0.008 mm、衝撃エネルギー：20℃： $1.9 \text{ mkg/cm}^2$ 、-40℃： $8 \text{ mkg/cm}^2$ 。

上述の実施例は、本発明による方法によって処

07

特開 昭55-91923(5)

理の真空にした。この方法において、鋼中に炭素 70 ppm、硫黄 0.01 重量% が残留した。同様の合金から介在物を除去した後、通常の炭素含有量は 100 ~ 200 ppm、硫黄含有量 0.012 ~ 0.015 重量% となった。鋼の組織は驚くほど微細であった (平均粒径：ハンガリア標準 2857 により測定して 0.015)。同様の鋼の粒径は一般に 0.028 ~ 0.03 mm である。本発明による方法を用いて処理された鋼の衝撃エネルギーは、20℃においては、 $1.6 \text{ mkg/cm}^2$ 、-40℃においては  $6 \text{ mkg/cm}^2$  になった。慣行の方法によって処理された鋼の場合には、同じ値は決してそれぞれ 12 ~ 14、3 ~ 5  $\text{mkg/cm}^2$  の値になる。

#### 実施例 2

深絞り加工できる軟鋼から、実施例 1 に従って介在物が除去された。介在物除去合金が、1620℃、標準大気圧の下において鋼浴に添加された。介在物除去合金の組成は次の通りであった：シリコン 50 重量%, アルミニウム 20 重量%, カルシウム 20 重量%, マグネシウム 1.5 重量%, 残部は鉄。

09

理された鋼の 2 次介在物含量が著しい程度に低減され、鋼の組織が微細化し、機械的特性も改良されることを明らかに示している。

第 3 図は、処理のために適用した装置を示す。

装置は第 1 から成り、その中に、通過するべき合金を含む容器 2 が置かれる。室 1 はカバー 3 によって密閉することができる。噴射装置 4 は、カバー 3 に連結される。介在物除去合金は当該噴射装置 4 の内部に置かれる。噴射装置 4 は、室 1 のカバー 3 の上に設けられているパッキン 7 を経て金属容器に連するランス 6 が挿入されている。

室 1 は真空装置 9 に連通される。

圧力装置 5 は噴射装置 4 に連通される。圧力装置 5 は一方においては、介在物除去合金の吹込みに、他方においては、圧力の下に介在物の除去を可能ならしめるために必要とする圧力を生じさせるのに役立つ。

第 3 図による実施例 2 の場合においては、圧力装置 5 は、不活性ガス、好ましくはアルゴンを供給するとよい。

06



全体の装置は管理デスク10から操作される。

装置は次のように運転される：

- 第1段階、予備酸化された鋼を満たした容器2がクレーンを用いて開放した室1の中に置かれる。
- 第2段階、処理室1は、噴射装置4が備えられているカバー3によって閉じられる。
- 第3段階、圧力装置5の助けによる吹込みが噴射装置4を通して開始される。同時に、噴射装置4のランス6が鋼浴の中に十分に深く沈められ、このようにして室1は、送風ランス6の上にあるパッキン箱7によって封じられる。
- 第4段階、噴射装置4が始動され、カルシウムおよび/またはマグネシウムを含有した合金が鋼の中に吹込まれる。
- 室1の圧力は、安全弁8によって予めセットされた値まで増加される。この点において噴射装置4は停止される。
- 第5段階、真空装置9が始動され、室1の圧力は次第に下げられる。そのあとで、カルシウム

および/またはマグネシウムは鋼から蒸発させられる。

- 第6段階、真空ポンプは停止される。噴射装置4のランス6が鋼浴から引き上げられ、ガス流は止められる。
  - 第7段階において、カバー3が、室1から外される。
  - 第8段階においては、処理された鋼が満たされている容器は、クレーンを用いて開放された室1から引き上げられ、焼湯のために移送される。
- 全工程の管理は勿論、夫々の装置の運転も管理デスク10から行なわれる。上記のすべての段階は、10〜20分の間に進行せらる。

本発明による方法を適用することによって最も経済的な方法で介在物が鋼から除去され、本発明による簡単な装置が、低経費で本方法の具体化を確実にすることが、実施例から明らかであろう。本方法を用いることによって生産された鋼の介在物含有量は通常のものよりも低く、その組織は極めて微細であり、その機械的特性もまた、介在物

09

09

が慣用の方法によって除去された鋼のそれらよりも優れている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、カルシウムおよびマグネシウムの脱酸作用を示す図表である。

第2図は脱酸後の真空処理の効果を示す。

第3図は本発明による方法を実施するために適用される装置である。

- 1：処理室、 2：容器、 3：カバー、
- 4：噴射装置、 5：圧力装置、 6：ランス、
- 7：パッキンボックス、 8：安全弁、
- 9：真空装置、 10：管理デスク。

特許出願人

ヴァシバリ・タター インテイゼット

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗  
 弁理士 西 緒 和 之  
 弁理士 山 口 昭 之

00

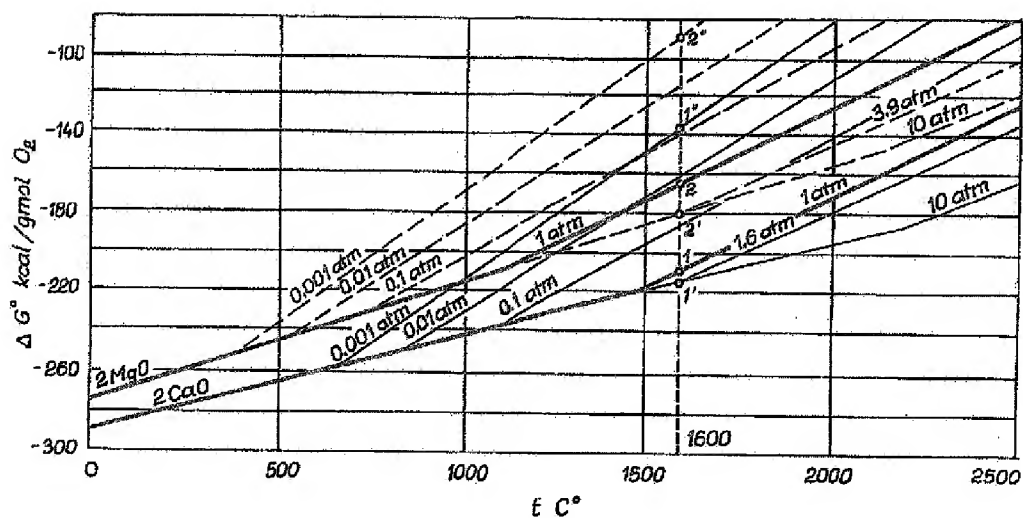


Fig. 1

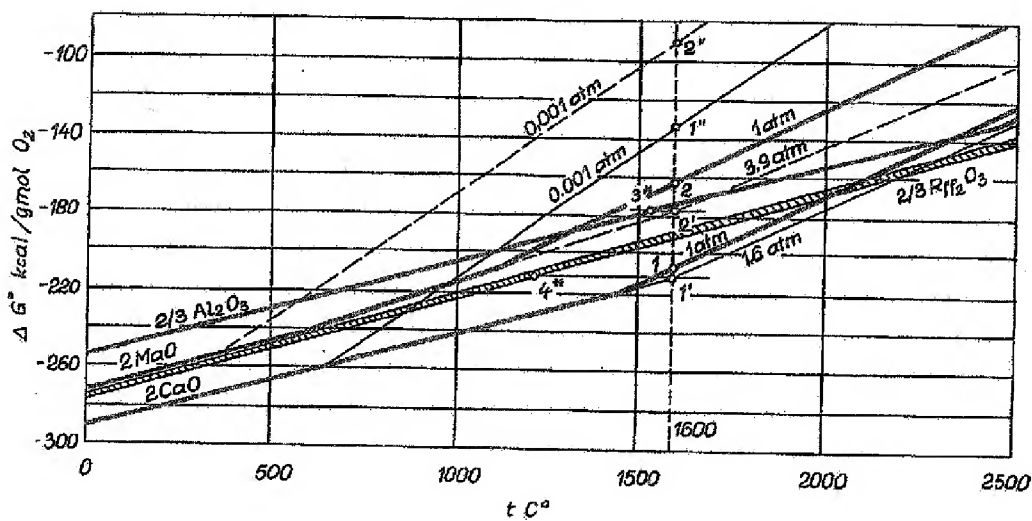
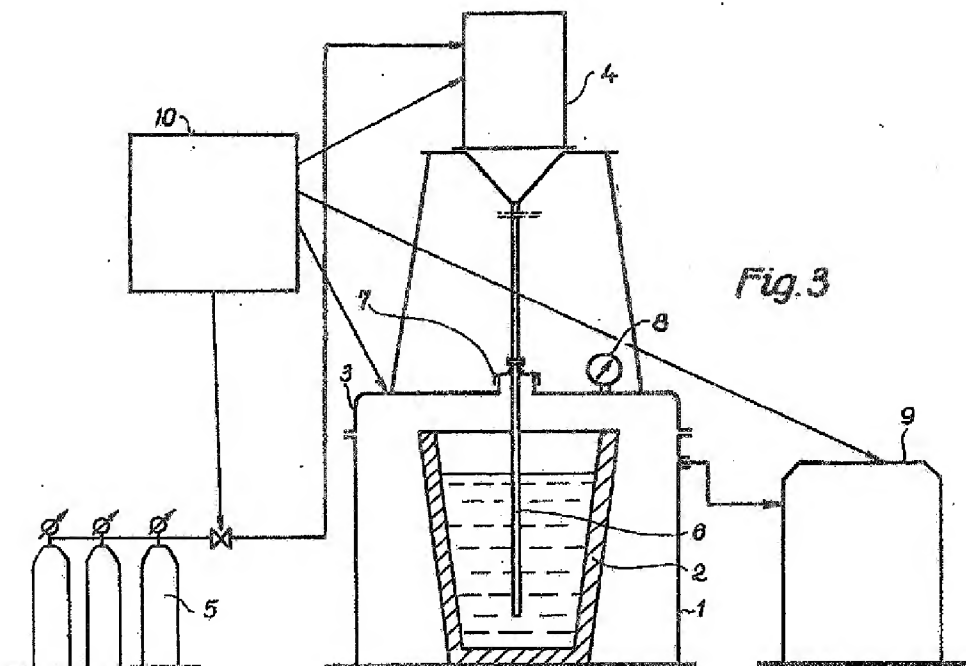


Fig. 2



第1頁の続き

手続補正書(方式)

④発明者 アンタル・カールドール  
ハンガリー国ブダペストⅧグヴ  
アダーニイ・ウツツア58

昭和55年2月14日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年 特許願 第127438号

2. 発明の名称

鋼の介在物含有量低減及びその組織微細化  
のための方法及びその装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ヴァンパリ クラトー インディゼント

4. 代理人

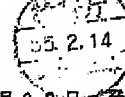
住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル  
〒105 電話(504)0721

氏 名 弁理士(6529) 高 木



(外 2 名)

5. 補正命令の日付



6. 補正の対象

- (1) 願書の「出願人の代表者」の欄
- (2) 明細書
- (3) 委任状

7. 補正の内容

- (1),(3) 別紙の通り
- (2) 明細書の浄書（内容に変更なし）

8. 添附書類の目録

- (1) 訂正願書 1 通
- (2) 明細書 1 通
- (3) 委任状及び訳文 各 1 通

